

УДК 543.064

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ СНЕГА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

© 2011 С.А. Гарипова, А.Л. Лобачев, И.В. Лобачева, Е.В. Ревинская¹

Исследована возможность определения суммарного содержания тяжелых металлов в жидкой фазе снега методом рентгенофлуоресцентного анализа с предварительным концентрированием определяемых элементов на сорбционных ДЭТАТА-фильтрах. Выбраны и обоснованы оптимальные условия проведения анализа, обеспечивающие минимальную погрешность определения. Оценен вклад, вносимый стадией концентрирования в общую ошибку метода. Проведен мониторинг загрязнения снежного покрова в пяти районах г. Самары.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, сорбционные ДЭТАТА-фильтры, тяжелые металлы, жидкая фаза снега, влияние стадии концентрирования на ошибку метода.

Введение

При мониторинге состояния окружающей среды представляют интерес те металлы, которые наиболее широко и в значительных объемах используются в производственной деятельности и в результате накопления во внешней среде несут серьезную угрозу из-за их биологической активности и токсических свойств. К ним относят свинец, ртуть, кадмий, цинк, висмут, кобальт, никель, медь, олово, сурьму, ванадий, марганец, хром, молибден и мышьяк [1].

При организации экологического мониторинга одним из методов, позволяющих оценить степень техногенной нагрузки на окружающую среду городов и здоровье проживающего в них населения, является мониторинг загрязнения атмосферных осадков.

Как показывают многолетние исследования, зимой наблюдается повышение концентрации различных химических веществ в атмосфере, обусловленное ухудшением метеорологических условий рассеяния примесей, увеличением количества промышленных выбросов, замедлением химических процессов трансформации веществ при низкой температуре воздуха. По этим причинам в снежном покрове накапливается основная масса атмосферных поллютантов [2]. Снежный покров обладает рядом свойств, делающих его удобным индикатором загрязнения не только

¹Гарипова Светлана Андреевна (sgaripowa@yandex.ru), Лобачев Анатолий Леонидович, Лобачева Ирина Викторовна, Ревинская Елена Викторовна (lobachev@ssu.samara.ru), кафедра аналитической и экспертной химии Самарского государственного университета, 443011, Российская Федерация, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

самых атмосферных осадков, но и атмосферного воздуха, а также последующего загрязнения вод и почв.

Снег обладает высокой сорбционной способностью, он фактически аккумулирует и сохраняет в себе загрязняющие компоненты. Снежный покров, если он не подвергнулся интенсивному таянию, фактически аккумулирует и сохраняет в себе все загрязняющие атмосферу компоненты в отличие от дождей, которые частично инфильтруют в почву и грунты, частично поступают в водоемы с поверхностным стоком, частично очищаются растительностью (в период ее активной жизни).

Химический состав фильтрата талого снега формируется в результате поступления с осадками различных химических элементов, поглощения снеговым покровом газов, водорастворимых аэрозолей и взаимодействия со снеговым покровом твердых частиц, оседающих из атмосферы. При этом, если количество выпадающего со снегом твердого осадка характеризует запыленность территории, то фильтрат талого снега отражает степень загрязнения воздушного бассейна наиболее растворимыми формами элементов [3].

Снежный покров позволяет решить проблему количественного определения суммарных параметров загрязнения (сухих и влажных выпадений).

При образовании и выпадении снега в результате процессов сухого и влажного вымывания концентрация загрязняющих веществ оказывается на 2–3 порядка выше, чем в атмосферном воздухе. Поэтому состояние снежного покрова, относимого к числу приоритетных объектов экологического мониторинга, является одним из самых адекватных критериев оценки антропогенного загрязнения.

Отбор проб снежного покрова чрезвычайно прост и не требует сложного оборудования по сравнению с отбором проб воздуха. Послойный отбор проб снежного покрова позволяет получить динамику загрязнения в зимний сезон, а всего лишь одна проба по всей толщине снежного покрова дает представительные данные о загрязнении в период от образования устойчивого снежного покрова до момента отбора пробы [1].

На территории Самарской области, и в частности г. Самары, устойчивый снежный покров сохраняется достаточно долго — в течение 4–4,5 месяцев, поэтому выбор снежного покрова как объекта исследования при экологическом мониторинге можно считать оправданным.

Объект и метод исследования

Объектами исследования являлись пробы снега, отобранные по всей толщине снежного покрова согласно РД 52.04.186–89 "Руководство по контролю загрязнения атмосферы" [4] в пяти районах г. Самары.

Измерения проводились с использованием аналитического комплекса, разработанного НПО "СПЕКТРОН", состоящего из автоматического блока концентрирования металлов на сорбционных аминокарбоксильных ДЭТАТА-фильтрах и рентгеновского аппарата для спектрального анализа СПЕКТРОСКАН МАКС-G.

При использовании метода рентгенофлуоресцентного анализа с предварительным концентрированием определяемых элементов на сорбционных ДЭТАТА-фильтрах в целях проведения мониторинга снежного покрова возможно одновременное определение суммарных форм таких атмосферных поллютантов, как висмут, свинец, цинк, медь, никель кобальт, железо, марганец, хром и ванадий [5].

Результаты и их обсуждение

Поскольку скорость осаждения металлов на ДЭТАТА-фильтры играет важную роль в процессе получения достоверной информации о содержании элементов в пробе, появляется необходимость выбрать оптимальные условия для получения результатов с наименьшей погрешностью. Изучалась относительная погрешность измерения концентрации тяжелых металлов в растворе с аттестованным значением в зависимости от скорости сорбции.

При оценке влияния скорости пропускания пробы через каскад фильтров были получены результаты, представленные на рис. 1.

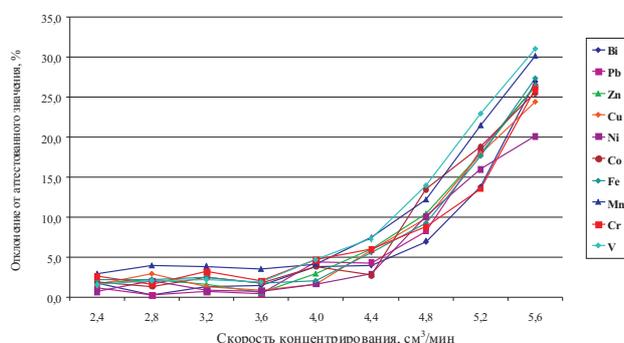


Рис. 1. Влияние скорости концентрирования на отклонение от аттестованного значения концентрации

На рис. 1 видно, что при низких скоростях концентрирования результаты определения для каждого элемента колеблются около одной и той же величины, а относительная погрешность измерений не превышает 5 %. При увеличении скорости пропускания пробы через каскад фильтров возрастает разброс результатов анализа и увеличивается отклонение концентрации от аттестованного значения, но при этом время, затрачиваемое на эту стадию пробоподготовки, уменьшается.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что оптимальная скорость концентрирования находится в пределах 3,6–4,0 см³ /мин, т. к. при сравнительно небольшой погрешности определения время пропускания пробы через каскад фильтров невелико. Хотя согласно методике разрешается использовать скорость сорбции до 5 см³/мин, отклонение от аттестованного значения концентрации составляет 6,9–14,0 %. При дальнейшем увеличении скорости концентрирования до 5,6 см³/мин, относительная погрешность измерений увеличивается 31,0 %, что уже является неприемлемым для количественного определения содержания элементов в пробах талых вод.

С целью оптимизации условий измерения, нами также изучалась возможность изменения экспозиции для сокращения времени анализа. При варьировании времени экспозиции нами были получены результаты, представленные на рис. 2.

При сокращении времени экспозиции в 2 и 4 раза по сравнению со стандартной отклонения от аттестованного значения концентрации достаточно велики для того, чтобы использовать данные экспозиции в количественном определении тяжелых металлов, хотя и время анализа сокращается соответственно. Также установлено, что нет необходимости в увеличении экспозиций, т. к. это не приводит к значительному улучшению результатов, но при этом существенно возрастает время анализа.

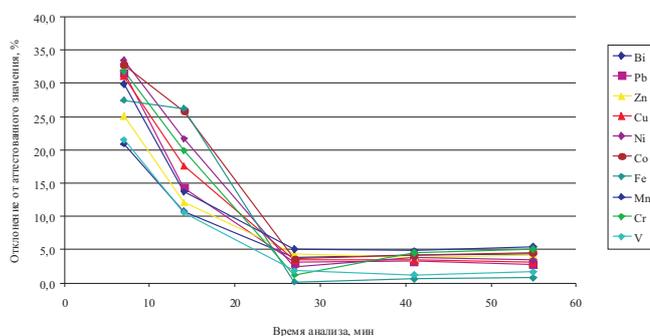


Рис. 2. Зависимость относительной погрешности измерения от времени анализа

Процедура концентрирования определяемых металлов является одной из важнейших стадий анализа и включает в себя 2 этапа — концентрирование элементов из раствора путем упаривания пробы до влажных солей и последующее осаждение металлов из минерализата на ДЭТАТА-фильтры. Соответственно, такая многостадийная схема концентрирования может вносить существенный вклад в общую ошибку определения.

Для оценки влияния стадии концентрирования были приготовлены растворы с аттестованным значением концентраций металлов 50 и 250 мкг/дм³, что соответствовало концентрациям 5 и 25 мкг/фильтр.

Приготовленные растворы делились на 10 равных порций, и из каждой порции проводилось по 2 параллельных измерения. Подготовка порций растворов с аттестованным значением концентраций проводилась тем же способом, что и подготовка проб к анализу, включая мокрое озоление пробы и последующее буферирование перед осаждением на ДЭТАТА-фильтры.

Общая ошибка метода S_{B+T} включает в себя две составляющих: ошибку собственно определения (S_B) и ошибку, вносимую стадией концентрирования (S_T).

При рассмотрении влияния стадии концентрирования на примере концентрации 5 мкг/фильтр (50 мкг/дм³) видно, что результаты определения оказываются сильно заниженными по сравнению с аттестованным значением концентрации исходного раствора. Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что стадия концентрирования для столь низких концентраций вносит существенный вклад в ошибку определения. Из табл. 1 видно, что ошибка стадии концентрирования намного превосходит ошибку собственно определения в среднем в 2–2,5 раза. Это означает, что при определении рентгенофлуоресцентным методом содержания микропримесей на уровне очень низких концентраций достоверность получаемых результатов анализа может быть поставлена под сомнение, поэтому необходимо использовать метод добавок или применить другой, более чувствительный, инструментальный метод анализа.

При рассмотрении вклада, вносимого стадией концентрирования в общую ошибку метода на уровне концентрации 25 мкг/фильтр (250 мкг/дм³), можно сделать вывод, что результаты определения оказываются заниженными по сравнению с аттестованным значением, хотя и в меньшей степени, чем на примере концентрации 5 мкг/фильтр.

Как видно из данных, представленных в табл. 2, ошибка, вносимая стадией концентрирования в общую ошибку метода, соизмерима с ошибкой определения

Таблица 1
**Результаты расчета ошибки, вносимой стадией концентрирования
 для концентрации 5 мкг/фильтр**

Рассчитываемый параметр, мкг/фильтр	Аналит									
	Bi	Pb	Zn	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V
S_B	0,25	0,26	0,30	0,30	0,28	0,26	0,24	0,24	0,25	0,28
S_{B+T}	0,84	0,79	0,87	0,99	0,90	0,89	0,74	0,75	0,82	0,82
S_T	0,56	0,53	0,58	0,67	0,61	0,60	0,50	0,50	0,55	0,54

и в некоторых случаях незначительно превосходит ее. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что для определения содержания металлов в пробах на данном уровне концентраций нет необходимости использовать метод добавок или применять другой метод анализа.

Таблица 2
**Результаты расчета ошибки, вносимой стадией концентрирования
 для концентрации 25 мкг/фильтр**

Рассчитываемый параметр, мкг/фильтр	Аналит									
	Bi	Pb	Zn	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V
S_B	0,19	0,17	0,20	0,18	0,17	0,21	0,21	0,20	0,20	0,18
S_{B+T}	0,41	0,40	0,45	0,38	0,30	0,47	0,49	0,52	0,31	0,34
S_T	0,25	0,25	0,28	0,24	0,18	0,30	0,31	0,34	0,25	0,21

Таблица 3
Мониторинг загрязнения снежного покрова в 5 районах г. Самары

Аналит	Проба № 1 (Загородный парк)		Проба № 2 (Парк "Дружба")		Проба № 3 (Стадион "Орбита")		ПДК
	Метод абс. град.	Метод добавок	Метод абс. град.	Метод добавок	Метод абс. град.	Метод добавок	
Висмут	1,5±0,5	1,8	4,2±0,8	4,8	1,3±0,3	1,4	100*
Свинец	2,9±0,6	3,4	19,6±1,1		8,8±1,3	9,4	10*
Цинк	4,7±0,4	3,9	39,6±1,2		19,4±1,4		1000*
Медь	9,3±0,7	-	20,0±4,0	22,0	17,7±1,2		1000*
Никель	<НПКО	0,4	39,2±1,7		59,3±2,5		20,0*
Кобальт	<НПКО	отс.	<НПКО	0,2	<НПКО	отс.	100,0*
Железо	35,7±1,6	-	152,4±2,8		138,8±1,9		300,0*
Марганец	<НПКО	0,2	23,6±5,4	24,2	25,6±2,1		100,0*
Хром	0,6±0,2	1,0	1,8±0,4	2,0	4,0±0,7	4,2	50,0**
Ванадий	<НПКО	отс.	<НПКО	отс.	<НПКО	отс.	100,0*

После нахождения оптимальных условий проведения измерений методом абсолютной градуировки и методом добавок было определено содержание тяжелых

металлов в пробах жидкой фазы снега, отобранного в нескольких районах г. Самары.

Окончание табл. 3

Аналит	Проба № 4 (Южное шоссе)		Проба № 5 (Парк металлургов)		ПДК
	Метод абс. град.	Метод добавок	Метод абс. град.	Метод добавок	
Висмут	3,1±0,7	3,6	4,8±0,9	5,2	100*
Свинец	12,4±1,7	12,8	24,5±1,5		10*
Цинк	32,6±1,4		41,9±1,9		1000*
Медь	25,8±1,6		37,6±2,0		1000*
Никель	73,3±4,0		86,9±5,6		20,0*
Кобальт	<НПКО	отс.	1,8±0,4	2,0	100,0*
Железо	177,9±1,9		457,3±2,9		300,0*
Марганец	17,5±2,7	18,2	37,8±2,7		100,0*
Хром	9,7±1,8	10,4	17,6±1,6		50,0**
Ванадий	<НПКО	отс.	2,6±0,6	3,0	100,0*

Примечание. Жирным шрифтом выделены значения, превышающие значения ПДК согласно * ГН 2.1.5.1315-03 [6] и ** ГН 2.1.5.2280-07 [7].

Учитывая факторы, оказывающие наибольшее влияние на результаты анализа, был проведен мониторинг загрязнения снежного покрова в некоторых районах г. Самары. Результаты определения содержания суммарных форм тяжелых металлов в пробах снега, отобранных для анализа, представлены в табл. 3.

Полученные данные вполне можно объяснить, исходя из географического положения места отбора проб. Загородный парк относительно отдален от крупных промышленных предприятий, а ветры западно-восточного переноса препятствуют загрязнению атмосферы со стороны ул. Ново-Садовой. Парк "Дружба" с трех сторон окружен крупными автомагистралями: ул. Гагарина с южной стороны, ул. Советской Армии с западной стороны и ул. Дыбенко с северной. К тому же на достаточно небольшом расстоянии от парка находится промышленное предприятие — завод "Металлист".

Заключение

При проведении анализа жидкой фазы снега для получения корректной информации о содержании токсикантов в пробах необходимо учитывать влияние различных факторов на получаемые результаты. При сопоставлении данных результатов определения с аттестованным значением концентрации можно сделать вывод, что скорость концентрирования оказывает существенное влияние на результаты анализа. Предложенное рекомендуемой методикой стандартное значение экспозиции для каждого элемента оказалось оптимальным, т. к. при небольших относительных погрешностях измерения время анализа является наименьшим. Результаты, полученные методом абсолютной градуировки, необходимо контролировать с помощью метода добавок.

Учитывая полученные данные, можно сделать вывод, что метод рентгенофлуоресцентного анализа подходит для проведения мониторинга снежного покрова с целью оценки степени загрязнения воздушного бассейна крупных городов.

Литература

- [1] Снежный покров как индикатор состояния атмосферного воздуха в системе социально-гигиенического мониторинга / О.П. Негроров [и др.] // Вестник ВГУ. Сер.: Химия. Биология. Фармация. 2005. № 9. С. 149–153.
- [2] Роголева Н.О. Оценка загрязненности и биотоксичности снежного покрова парков г. Самары // Вестник СамГУ. 2009. № 4(70). С. 198–205.
- [3] Ажаев Г.С. Оценка экологического состояния г. Павлодара по данным геохимического изучения жидких и пылевых атмосферных выпадений: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Томск, 2007. 25 с.
- [4] РД 52.04.186–89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы. М.: Гидрометеиздат, 1989. 1085 с.
- [5] М-049-В/03 Методика выполнения измерений массовой концентрации ванадия, висмута, железа, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома, цинка в питьевых, природных и сточных водах рентгенофлуоресцентным методом после концентрирования на целлюлозных ДЭТАТА-фильтрах. СПб.: НПО "СПЕКТРОН", 2003. 12 с.
- [6] ГН 2.1.5.1315-03. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования // Справочно-правовая система "КонсультантПлюс".
- [7] ГН 2.1.5.2280-07. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования // Справочно-правовая система "КонсультантПлюс".

Поступила в редакцию 22/IV/2011;
в окончательном варианте — 22/IV/2011.

DETERMINATION OF THE CONTENT OF HEAVY METALS IN LIQUID PHASE OF SNOW BY X-RAY FLORESCENSE METHOD

© 2011 S.A. Garipova, A.L. Lobachev, I.V. Lobacheva, E.V. Revinskaja²

The possibility of determining the total content of heavy metals in the liquid phase of snow was researched by X-ray fluorescence analysis with preconcentration of elements determined by sorption DETATA filters. Optimal conditions for the analysis, providing a minimum error of determination have been chosen and justified. The contribution was made by the stage of concentration in the overall error of the method. A pollution monitoring of snow cover in the five districts of Samara was carried out.

Key words: X-ray fluorescence analysis, sorption DETATA filters, heavy metals, liquid phase of snow, influence of concentration stage method on error.

Paper received 22/IV/2011.

Paper accepted 22/IV/2011.

²Garipova Svetlana Andreevna (sgaripowa@yandex.ru), Lobachev Anatoliy Leonidovich, Lobacheva Irina Viktorovna, Revinskaja Elena Viktorovna (lobachev@ssu.samara.ru), the Dept. of Analytical and Expert Chemistry, Samara State University, Samara, 443011, Russian Federation.